

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-275704

(43)Date of publication of application : 24.10.1995

(51)Int.Cl.

B01J 23/22

B01D 53/86

B01J 35/02

C02F 1/30

(21)Application number : 06-093718

(71)Applicant : ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD

(22)Date of filing : 06.04.1994

(72)Inventor : TAKAOKA YOICHI  
TOMONARI MASANORI  
KINOSHITA YOSHIKI

## (54) PHOTOCATALYST

## (57)Abstract:

PURPOSE: To produce a titanium oxide photocatalyst by incorporating the titanium oxide and vanadium compd, which catalyst is improved in photocatalyst function of titanium oxide, capable of efficiently removing a material exerting adverse effect on human body or living environment and also hardly causes pollution to environment even if the catalyst is disposed of.

CONSTITUTION: The photocatalyst is composed by incorporating the titanium oxide and vanadium compd. In this case, the vanadium compd. is deposited on the surface of titanium oxide particles, and, 0.001-10wt.% vanadium compd. expressed in terms of V is incorporated per TiO<sub>2</sub> wt. basing on the titanium oxide. Moreover, 0.5-5000 $\mu$ g vanadium compd. expressed in terms of V is deposited per 1m<sup>2</sup> surface area of the titanium oxide particles. In this way, the photocatalyst function of the titanium oxide is improved. Therefore, this catalyst can efficiently remove the material exerting adverse effect on the human body or the living environment, can be utilized as a deodorant and/or a disinfectant, and also hardly causing pollution to environment even if the catalyst is disposed of.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-275704

(43) 公開日 平成7年(1995)10月24日

| (51) Int.Cl. <sup>9</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I            | 技術表示箇所              |
|---------------------------|-------|--------|----------------|---------------------|
| B 0 1 J 23/22             | Z A B | M      |                |                     |
| B 0 1 D 53/86             | Z A B |        |                |                     |
| B 0 1 J 35/02             | Z A B | J      |                |                     |
| C 0 2 F 1/30              |       |        |                |                     |
|                           |       |        | B 0 1 D 53/ 36 | Z A B J             |
|                           |       |        | 審査請求 未請求       | 請求項の数 4 F D (全 5 頁) |

(21) 出願番号 特願平6-93718

(22) 出願日 平成6年(1994)4月6日

(71) 出願人 000000354

石原産業株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号

(72) 発明者 高岡 陽一

滋賀県草津市西淀川2丁目3番1号 石原

産業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 友成 雅則

滋賀県草津市西淀川2丁目3番1号 石原

産業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 木下 義樹

滋賀県草津市西淀川2丁目3番1号 石原

産業株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 光触媒体

(57) 【要約】

【構成】優れた光触媒機能を有する酸化チタン光触媒であって、バナジウム化合物とを含有した酸化チタン光触媒である。

【効果】その光触媒機能を利用して、有機ハロゲン化合物、悪臭ガス、油、細菌、菌類、藻類などの人体や生活環境に悪影響を及ぼす物質やその可能性がある物質を迅速、かつ、効率よく除去することができる。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】酸化チタンとバナジウム化合物とを含有してなることを特徴とする光触媒体。

【請求項2】酸化チタン粒子の表面にバナジウム化合物を担持してなることを特徴とする光触媒体。

【請求項3】酸化チタンの $TiO_2$ 重量基準に対して、V基準に換算して0.001~10重量%の量のバナジウム化合物を含有してなることを特徴とする請求項1に記載の光触媒体。

【請求項4】酸化チタン粒子の表面積 $1m^2$ 当たり、V基準に換算して0.05~5000 $\mu g$ の量のバナジウム化合物を担持してなることを特徴とする請求項2に記載の光触媒体。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は優れた光触媒機能を有する酸化チタン光触媒体に関する。

**【0002】**

【従来の技術】酸化チタンにそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射すると光励起により伝導帯に電子を、価電子帯に正孔を生じる。この光励起により生じた電子の持つ強い還元力や正孔の持つ強い酸化力は、有害物質の分解・浄化、アンモニア、アルデヒド類、アミン類などの悪臭ガスの脱臭のほか、水の分解、細菌、放線菌、菌類、藻類などの殺菌・殺藻などの光触媒反応に利用されている。たとえば、特公平2-9850号公報には、酸化チタンなどの光触媒を用いて廃棄物中の有害物質を分解し、浄化することが記載されている。また、特公平4-78326号公報には、酸化チタンなどの光触媒を用いてトイレのし尿臭、ペットの臭い、たばこの臭い、調理臭、体臭などを脱臭することが記載されている。さらに、特公平4-29393号公報には、光照射により酸化チタンなどの光触媒に生起した所定電圧を細胞に接触印可して細胞を殺すことが記載されている。

**【0003】**

【発明が解決しようとする課題】前記の光触媒反応に用いる光触媒体は、光触媒反応の処理時間を短縮したり、光触媒反応に用いる装置を小型化したりするため、一層優れた光触媒機能を有する光触媒体が囑望されているが、充分満足できる光触媒体はない。

**【0004】**

【課題を解決するための手段】本発明者らは、優れた光触媒機能を有する酸化チタン光触媒体を得るべく研究した結果、(1)酸化チタンにバナジウム化合物を含有させると、酸化チタンの光触媒機能が向上すること、(2)酸化チタン粒子の表面にバナジウム化合物を担持すると、酸化チタンの光触媒機能がさらに向上することなどを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は優れた光触媒機能を有する酸化チタン光触媒体を提供す

ることにある。

【0005】本発明は、酸化チタンとバナジウム化合物とを含有してなる光触媒体である。本発明の光触媒体は、酸化チタンとバナジウム化合物との単なる混合物、酸化チタン粒子の内部にバナジウム化合物が取り込まれている状態を保持した粒子、酸化チタン粒子の表面にバナジウム化合物が担持されている状態を保持した粒子が好ましい。本発明において、酸化チタンとはアナタース型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定形酸化チタン、メタチタン酸、オルトチタン酸などの各種の酸化チタンあるいは水酸化チタン、含水酸化チタンを意味する。酸化チタンの平均粒子径は、Scherrerの式より算出して、1~500nm、好ましくは5~250nm、もっとも好ましくは5~50nmである。また、本発明において、バナジウム化合物は、バナジウムの酸化物、水酸化物、硫酸塩、ハロゲン化物、硝酸塩、アシド錯化合物やバナジウム酸塩、さらにはバナジウムイオンを含む。バナジウム化合物の含有量は、対象とする光触媒反応により任意に変えられるが、酸化チタンの $TiO_2$ 重量基準に対して、バナジウム化合物をV基準に換算して0.0005~10重量%、好ましくは0.001~5重量%、より好ましくは0.001~3重量%、もっとも好ましくは0.001~1重量%である。バナジウム化合物が前記範囲より少なかったり、また逆に多かたりすると光触媒機能が低下する傾向にある。

【0006】本発明においては、光触媒体に含まれるバナジウム化合物は、酸化チタン粒子の表面に担持されている状態がもっとも好ましく、この場合のバナジウム化合物の担持量は酸化チタン粒子の表面積 $1m^2$ 当たり、バナジウム化合物をV基準に換算して0.05~5000 $\mu g$ 、好ましくは0.1~3000 $\mu g$ 、より好ましくは0.1~2000 $\mu g$ 、もっとも好ましくは0.3~1000 $\mu g$ である。バナジウム化合物が前記範囲より少なかったり、また逆に多かたりすると光触媒機能が低下する傾向にある。

【0007】本発明の酸化チタンとバナジウム化合物とを含有した光触媒体は種々の方法によって得ることができる。たとえば、①酸化チタンとバナジウム化合物とを機械的に混合する方法、②硫酸チタニル、塩化チタン、有機チタン化合物などのチタン化合物をバナジウム化合物の存在下に、必要に応じてさらに核形成用種子の存在下に、チタン化合物を加水分解あるいは中和する方法、③バナジウム化合物の溶液に酸化チタン粒子あるいは酸化チタン粒子を保持した支持体を浸漬する方法、④酸化チタン粒子の懸濁液あるいは酸化チタン粒子を保持した支持体を入れた液にバナジウム化合物を添加し、バナジウム化合物を中和する方法などがあるが、これらの方法は、優れた特性のものが得られるため好ましいものである。前記の③、④の方法によると、酸化チタン粒子の表面にバナジウム化合物を担持できる。前記の方法に用い

るバナジウム化合物としては、たとえば、バナジウムの硫酸塩、塩化物、硝酸塩、バナジウム酸塩などの水可溶性バナジウム化合物が好ましい。また、中和に用いるアルカリとしては、たとえば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸アンモニウム、アンモニア、アミン類など種々のアルカリが挙げられる。

【0008】前記③、④の方法において用いる酸化チタン粒子は種々の公知の方法で得ることができる。その方法としては、たとえば、(i) 硫酸チタニル、塩化チタン、有機チタン化合物などのチタン化合物を、必要に応じて核形成用種子の存在下に、加水分解する方法、(ii) 硫酸チタニル、塩化チタン、有機チタン化合物などのチタン化合物に、必要に応じて核形成用種子の存在下に、アルカリを添加し、中和する方法、(iii) 塩化チタン、有機チタン化合物などを気相酸化する方法、(iv) 前記(i)、(ii)、(iii)の方法で得た酸化チタンを焼成、あるいは、酸化チタンの懸濁液を、必要に応じて酸またはアルカリを加え、水熱処理する方法などがあり、前記(i)、(ii)、(iv)の方法で得られた酸化チタンを用いると優れた光触媒機能を有する光触媒体が得られるため好ましい。

【0009】前記の①～④の方法において得られた生成物を本発明の光触媒体として用いることができるが、必要に応じて、該生成物を分別し、洗浄し、乾燥あるいは焼成してもよい。分別は通常の濾過や傾斜法などの方法によって行うことができる。乾燥は任意の温度で行うことができるが、100～200℃の温度が適当である。焼成の温度は200～800℃の温度が適当である。なお、本発明の方法においては、バナジウム化合物、チタン化合物、アルカリなどの濃度および添加速度、加水分解反応や中和反応の温度、分散液中の酸化チタンの濃度などの条件は、特に制限がなく適宜設定することができる。

【0010】本発明の光触媒体を、有機物質の合成反応や有害物質の分解反応などの種々の光触媒反応に用いるには、処理対象物質の存在下、該光触媒体にそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射する。本発明の光触媒体は、使用場面に応じて、溶媒に懸濁した状態、支持体に保持あるいは被覆した状態、該光触媒体を粉末の状態、あるいは該粉末を粉砕した状態、さらには、該粉末を成形した状態で用いることもできる。酸化チタンの光触媒反応により分解あるいは酸化して除去する有害物質としては、人体や生活環境に悪影響を及ぼす物質やその可能性がある物質であり、たとえば、種々の生物学的酸素要求物質、大気汚染物質などの環境汚染物質や除草剤、殺菌剤、殺虫剤、殺線虫剤などの種々の農薬などの物質、細菌、放線菌、菌類、藻類、カビ類などの微生物などが挙げられる。環境汚染物質としては、有機ハロゲン化合物、有機リン化合物やそれ以外の有機化合物、窒素化合物、硫黄化合物、シアン化合物、クロ

ム化合物などの無機化合物が挙げられる。有機ハロゲン化合物としては、具体的には、ポリ塩化ビフェニル、フロン、トリハロメタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンが例示できる。有機ハロゲン化合物、有機リン化合物以外の有機物質としては、具体的には、界面活性剤や油類などの炭化水素類、アルデヒド類、メルカプタン類、アルコール類、アミン類、アミノ酸、蛋白質が例示できる。また、窒素化合物としては、具体的には、アンモニア、窒素酸化物が例示できる。バンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光としては、紫外線を含む光が好ましく、たとえば、太陽光や蛍光灯、ブラックライト、ハロゲンランプ、キセノンフラッシュランプ、水銀灯などの光を用いることができる。特に300～400nmの近紫外線を含む光が好ましい。光の照射量や照射時間などは処理対象物質の量などによって適宜設定できる。

#### 【0011】

##### 【実施例】

##### 実施例1

80g/lの硫酸チタニルの水溶液1リットルを85℃の温度に加熱し3時間保持して、硫酸チタニルを加水分解した。このようにして得られた加水分解生成物を濾過し、洗浄した後、水に懸濁させ、TiO<sub>2</sub>に換算して50g/lの懸濁液とした。次いで、前記の懸濁液に硝酸水溶液を添加して液のpHを1.0に調整した後、該懸濁液をオートクレーブに入れ、飽和蒸気圧下、180℃の温度で13時間水熱処理した。この後、得られた生成物を濾過し、洗浄し、乾燥し、次いで、500℃の温度で2時間焼成して、酸化チタン(試料1)を得た。なお、試料1の比表面積は51.5m<sup>2</sup>/gであり、アナタース型結晶を有しており、Scherrerの式から求めた平均粒子径は18.2nmであった。前記の試料1の酸化チタン10gを水に懸濁させ、TiO<sub>2</sub>に換算して100g/lの懸濁液とした。次いで、前記の懸濁液に攪拌下、バナジウム酸アンモニウム(NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>)0.69mgを溶解した水溶液を添加し、16時間攪拌した後、濾過し、洗浄し、乾燥して、本発明のバナジウム化合物を含有した酸化チタン光触媒体(試料A)を得た。この試料Aは、酸化チタンのTiO<sub>2</sub>重量基準に対して、V基準に換算して0.003重量%のバナジウム化合物を含有しており、酸化チタン粒子の表面積1m<sup>2</sup>当たりのバナジウム化合物の担持量はV基準に換算して0.58μgであった。

##### 【0012】実施例2

実施例1において、バナジウム酸アンモニウム(NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>)6.89mgを溶解した水溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様に処理して、本発明のバナジウム化合物を含有した酸化チタン光触媒体(試料B)を得た。この試料Bは、酸化チタンのTiO<sub>2</sub>重量基準に対して、V基準に換算して0.03重量%のバナジウム化

化合物を含有しており、酸化チタン粒子の表面積  $1\text{ m}^2$  当たりのバナジウム化合物の担持量は V 基準に換算して  $5.83\text{ }\mu\text{g}$  であった。

#### 【0013】実施例 3

実施例 1 において、バナジウム酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )  $68.9\text{ mg}$  を溶解した水溶液を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に処理して、本発明のバナジウム化合物を含有した酸化チタン光触媒体 (試料 C) を得た。この試料 C は、酸化チタンの  $\text{TiO}_2$  重量基準に対して、V 基準に換算して  $0.3$  重量%のバナジウム化合物を含有しており、酸化チタン粒子の表面積  $1\text{ m}^2$  当たりのバナジウム化合物の担持量は V 基準に換算して  $58.3\text{ }\mu\text{g}$  であった。

#### 【0014】実施例 4

前記の試料 1 の酸化チタン  $10\text{ g}$  を、バナジウム酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )  $6.89\text{ mg}$  を溶解した水溶液に浸漬し、次いで、蒸発乾固し、さらに、 $110^\circ\text{C}$  の温度で乾燥して、本発明のバナジウム化合物を含有した酸化チタン光触媒体 (試料 D) を得た。この試料 D は、酸化チタンの  $\text{TiO}_2$  重量基準に対して、V 基準に換算して  $0.03$  重量%のバナジウム化合物を含有しており、酸化チタン粒子の表面積  $1\text{ m}^2$  当たりのバナジウム化合物の担持量は V 基準に換算して  $5.83\text{ }\mu\text{g}$  であった。

#### 【0015】実施例 5

前記の実施例 4 で得られた試料 D を、 $200^\circ\text{C}$  の温度で 3 時間焼成して、本発明のバナジウム化合物を含有した酸化チタン光触媒体 (試料 E) を得た。この試料 E は、酸化チタンの  $\text{TiO}_2$  重量基準に対して、V 基準に換算して  $0.03$  重量%のバナジウム化合物を含有していた。

#### 【0016】実施例 6

前記の実施例 4 で得られた試料 D を、 $300^\circ\text{C}$  の温度で 3 時間焼成して、本発明のバナジウム化合物を含有した酸化チタン光触媒体 (試料 F) を得た。この試料 F は、酸化チタンの  $\text{TiO}_2$  重量基準に対して、V 基準に換算して  $0.03$  重量%のバナジウム化合物を含有していた。

#### 【0017】実施例 7

前記の実施例 4 で得られた試料 D を、 $500^\circ\text{C}$  の温度で 3 時間焼成して、本発明のバナジウム化合物を含有した酸化チタン光触媒体 (試料 G) を得た。この試料 G は、酸化チタンの  $\text{TiO}_2$  重量基準に対して、V 基準に換算して  $0.03$  重量%のバナジウム化合物を含有していた。

#### 【0018】比較例 1

実施例 1 において得られた試料 1 の酸化チタンを比較試料 H として用いた。

【0019】実施例および比較例で得られた試料 (A~H) の光触媒機能を以下のようにして調べた。各試料

$0.1\text{ g}$  を純水に分散させ、 $\text{TiO}_2$  に換算して  $4\text{ g/l}$  の懸濁液とした。これらの懸濁液  $25\text{ ml}$  に 2-プロパノール  $25\text{ }\mu\text{l}$  を添加した後、ブラックライト (ピーク波長  $365\text{ nm}$ ) を 2 時間照射して、2-プロパノールの光触媒反応を行った。光量は  $2\text{ mW/cm}^2$  であった。反応前の 2-プロパノールの濃度と反応後の 2-プロパノールの濃度から各々の試料による分解速度を算出した。その結果を表 1 に示す。この表から明らかなように、本発明の酸化チタン光触媒体は光触媒機能に優れていることがわかった。また、本発明の酸化チタン光触媒体は熱による光触媒機能の劣化が少ないため、高温での光触媒反応に用いることができ、また、本発明の酸化チタン光触媒体を加熱して支持体に接着させることができる。

#### 【0020】

【表 1】

|       | 試料 | 分解速度定数<br>( $\text{hour}^{-1}$ ) |
|-------|----|----------------------------------|
| 実施例 1 | A  | 0.14                             |
| 実施例 2 | B  | 0.24                             |
| 実施例 3 | C  | 0.15                             |
| 実施例 4 | D  | 0.28                             |
| 実施例 5 | E  | 0.40                             |
| 実施例 6 | F  | 0.32                             |
| 実施例 7 | G  | 0.33                             |
| 比較例 1 | H  | 0.07                             |

#### 【0021】

【発明の効果】本発明の酸化チタン光触媒は、酸化チタンとバナジウム化合物とを含有してなるものであって、バナジウム化合物を含有させることにより酸化チタンの光触媒機能を向上させることができる。特に、酸化チタン粒子の表面にバナジウム化合物を担持すると、より一層酸化チタンの光触媒機能を向上させることができる。本発明の光触媒体の光触媒機能を利用して人体や生活環境に悪影響を及ぼす物質やその可能性がある物質を迅速、かつ、効率よく除去することができるので、工業用

途ばかりでなく一般家庭用の脱臭体、殺菌体などとして極めて有用なものである。また、本発明の酸化チタン光

触媒は、安全性が高く、さらに、廃棄しても環境を汚さないため、種々の用途に用いることができる。